#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07088362 A

(43) Date of publication of application: 04 . 04 . 95

(51) Int. CI

B01J 20/04

B01D 53/62

C04B 7/153

C04B 7/26

C04B 18/10

C04B 18/14

C04B 28/02

(21) Application number: 05212721

(22) Date of filing: 27 . 08 . 93

(71) Applicant:

TOHOKU ELECTRIC POWER CO

INC OZAWA CONCRETE KOGYO

KK

(72) Inventor:

YAMAMOTO TADASHI

KONDO YOSHIHARU

## (54) GASEOUS CARBON DIOXIDE ADSORBENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a low-cost gaseous  ${\rm CO_2}$  adsorbent capable of efficiently fixing gaseous  ${\rm CO_2}$  in the air.

CONSTITUTION: Water is added to industrial waste made of coal ash or blast furnace slag and they are granulated or crushed to obtain the objective gaseous CO<sub>2</sub> adsorbent made of a powdery, granular or crushed material contg. hydrate of a calcium compd.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-88362

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl.6

識別記号

FΙ

技術表示箇所

B01J 20/04

ZAB C 7202-4G

庁内整理番号

B 0 1 D 53/62

C 0 4 B 7/153

ZAB

7/26

ZAB

B01D 53/34

135 Z

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出顧番号

特願平5-212721

(71)出願人 000222037

東北電力株式会社

(22)出顧日 平成5年(1993)8月27日 宮城県仙台市青葉区一番町3丁目7番1号

(71)出願人 000185293

小沢コンクリート工業株式会社

東京都杉並区上高井戸1-7-16

(72)発明者 山本 忠

宫城県仙台市青菜区一番町三丁目7番1号

東北電力株式会社電力技術研究所内

(72)発明者 近藤 義春

栃木県安蘇郡田沼町大字山形字中妻699

小沢コンクリート工業株式会社技術研究所

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

# (54) 【発明の名称】 炭酸ガス吸着体

### (57) 【要約】

【目的】 大気中の炭酸ガスを効率良く固定化すること を可能とする低コストの炭酸ガス吸着体を提供すること を目的とする。

【構成】 石炭灰又は高炉スラグからなる産業廃棄物に 水を加え、造粒又は破砕することにより得た、カルシウ ム化合物の水和物を含有する粉状物、粒状物、又は破砕 状物からなる炭酸ガス吸着体。

10

2

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石炭灰又は高炉スラグからなる産業廃棄物を主成分とし、かつカルシウム化合物の水和物を含有する粉状物、粒状物、又は破砕状物からなる炭酸ガス吸着体。

【請求項2】 前記産業廃棄物に水を加え、造粒又は破砕することにより得た請求項1に記載の炭酸ガス吸着体。

【請求項3】 更にセメントが添加された請求項1または2に記載の炭酸ガス吸着体。

【請求項4】 数10μm~数10mmの平均粒径を有する請求項1ないし3のいずれか1項に記載の炭酸ガス吸着体。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の技術分野】本発明は、炭酸ガス吸着体に係り、 特に原料として産業廃棄物を用いた炭酸ガス吸着体に関 する。

[0002]

【従来技術】近年、大気中の炭酸ガス濃度の増加による 20 地球の温暖化について議論され、その危険が叫ばれているが、その対策としては、化石燃料の消費量を減らして炭酸ガスの発生を少なくすることとともに、大気中の炭酸ガスを固定化するための以下の方法が各国において研究されているが、未だ実用化には至っていない。

【0003】(1)物理的吸収法、(2)化学的吸収法、(3)物理的吸着法、(4)膜分離法、(5)蒸留 法、(6)光合成

一方、コンクリート構造物が、長い年月を経て徐々に鉄筋を錆びさせる、いわゆるコンクリートの中性化現象が 30 知られている。この現象は、コンクリート中のカルシウム分が大気中の炭酸ガスと反応することによるものであり、この現象を利用して大気中の炭酸ガスを固定化することが考えられる。

【0004】しかし、この現象は、10年~100年という極めて長い年月の間に生ずるものであって、このように遅くしか進行しない現象を利用することは、全く実用的ではない。

【0005】また、炭酸ガスの固定化速度の速い炭酸ガス吸着体を用いることも考えられるが、大気中に大量に 40存在する炭酸ガスを吸着体により固定化するには、大量の吸着体が必要であり、そのためには、吸着体のコストが極めて低くなければならず、現在のところ、そのような炭酸ガス吸着体は見出だされていない。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】このように、大気中の 炭酸ガスの固定化のための実用的な方法を開発すること は、その速度及びコストの点から非常に困難であって、 実用に耐える炭酸ガス吸着体を得ることが望まれてい た。 【0007】本発明は、かかる事情の下になされたものであって、大気中の炭酸ガスを効率良く固定化することを可能とする低コストの炭酸ガス吸着体を提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の炭酸ガス吸着体は、石炭灰又は高炉スラグからなる産業廃棄物を主成分とし、かつカルシウム化合物の水和物を含有する粉状物、粒状物、又は破砕状物からなることを特徴とする。

【0009】本発明の炭酸ガス吸着体の原料としては、 製鉄所から廃棄される高炉スラグ、火力発電所から廃棄 される石炭灰が使用される。これら廃棄物は、大量であ ることと、アルカリ性であることから、その処理が困難 とされていたものである。即ち、高炉スラグは、現在、 年間約3,000万トン排出され、石炭灰は年間約50 0万トン排出されており、西暦2,000年には約1, 100万トンにも達するものと考えられている。

【0010】吸着体の粒子サイズは、好ましくは数10 μm~数10mm、より好ましくは0.1mm~5mm であるのがよい。数10mmを越えると、炭酸ガスの吸着速度が遅くなり、数10μm未満では、その取扱いが 困難となる。

【0011】本発明の炭酸ガス吸着体は、カルシウム化合物の水和物を含有する限り、高炉スラグや石炭灰等の産業廃棄物をそのまま、造粒又は破砕して使用することも可能である。しかし、通常は水和物を形成するために水を加えて造粒することにより製造される。さらには破砕カルシウム分を補充して吸着速度を促進するため、バインダーとしてセメント及び/又は消石灰を加え、更に水を加えて混練し、造粒又は破砕することによって、好ましい吸着体を得ることが出来る。

【0012】造粒には、ペレタイザーや高速混合造粒機を用いることが出来る。造粒体は、そのまま放置することにより固化し、吸着体が得られる。産業廃棄物とセメント及び/又は消石灰との混合割合は、95:5~60:40であるのが好ましい。

【0013】造粒に際しては、ポリビニルアルコール等の増粘剤、メチルセルロース、ふのり等の接着剤、さらにはコンクリート用の急結剤、防水剤、発泡剤等を少量加えることも可能である。

【0014】本発明の炭酸ガス吸着体の実際の使用に際しては、例えば発電所で使用する場合、単に煙道中に炭酸ガス吸着体を配置することにより、容易にかつ短時間で炭酸ガスの吸着が完了する。使用済みの吸着体は、既に中性となっており、コンクリートの骨材、道路の舗装材、人工海浜用の砂、濾過砂、人工土壌等の用途に幅広く好適に用いることが可能である。

[0015]

50

【作用】産業廃棄物である髙炉スラグ及び石炭灰は、多

4

量のカルシウム分を含有している。例えば、高炉スラグは30~40重量%、石炭灰(流動床灰)は10~35重量%のCaOを含有している。セメントは更に多量のCaOを含有している。これら高炉スラグ及び石炭灰、セメントに水を加えると、以下の式によりCaOは水和物となる。

【0016】CaO + HO2 → Ca(OH)2 なお、消石灰はそれ自体Ca(OH)2 である。これら水和物は、エトリンガイドの針状結晶であり、そのため、混練し、造粒することにより得た吸着体はポーラス 10となっており、その結果、この吸着体による炭酸ガスの吸着・固定の反応が短時間で進行する。

【0017】なお、本発明の炭酸ガス吸着体による炭酸ガスの吸着・固定の反応は、以下の式で表される。 Ca(OH)<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> → CaCO<sub>3</sub> 【0018】

【実施例】以下、本発明の種々の実施例を示し、本発明 の効果をより具体的に説明する。

(実施例1) 混合比80:20の石炭灰とセメントに適量の水を加えて混合し、ペレタイザーにより造粒し、24時間放置することにより粒径2.5~0.3mmの吸着体を得た。この吸着体を容量500ccのポリエチレン容器に収容し、その中に炭酸ガスを満たして蓋を閉めた。

【0019】約1分後にポリエチレン容器はしぼみ始め、約15分後に完全につぶれ、殆どの炭酸ガスが吸着体に吸着されたことが確認された。

(実施例2) 混合比80:20の石炭灰とセメントに適量の水を加えて混合し、ペレタイザーにより造粒し、24時間放置することにより粒径2.5~0.3mmの吸30着体を得た。この吸着体を容量1000ccのガラス容器に収容し、その中に炭酸ガスを満たして蓋を閉めた。

【0020】24時間放置後、ガラス容器内の炭酸ガス 濃度を測定したところ、ほぼ0%であった。

(実施例3) 実施例2において炭酸ガスを吸着した吸着体を密封容器内に収容し、この容器を内部が真空の他の密封容器と接続し、吸着体に吸着されている炭酸ガスを分離しようと試みた。しかし、いずれの密封容器においても炭酸ガスは検出されず、炭酸ガスは吸着体に完全に固定化されていることが確認された。

【0021】また、吸着体のCaCO3の含有量を分析

したところ、炭酸ガスを吸着する前には8.6%であったものが、吸着後には13.4%と増加していた。このことも炭酸ガスが固定化されたことを示している。

【0022】更に、炭酸ガスを吸着した吸着体を蒸留水中に浸漬し、pHを測定したことろ、約8であった。吸着前の吸着体も同様に蒸留水中に浸漬し、pHを測定したことろ、約12であった。このことも、アルカリ性を示すCa(OH)2がCO2と反応してCaCO3が生成されて中和したこと、即ち、炭酸ガスが固定化されたことを示している。

(実施例4) 混合比8:2の石炭灰とセメントに適量の水を加えて混合し、ペレタイザーにより造粒し、24時間放置することにより粒径2.5~0.3mmの吸着体を得た。この吸着体30gを容量1500ccのガラス容器に収容し、その中に炭酸ガスを満たして蓋を閉めた。

【0023】120分後に蓋を開け、ガラス容器内の炭酸ガス濃度を測定したところ、44%であった。これより、本吸着体の炭酸ガス吸着速度は28cc/g・2hrと求められた。

(実施例5) 石炭灰とセメントの混合比を7:3及び6:4と変えて実施例4と同様の試験をしたところ、混合比を7:3のものは約2.5分後に、混合比6:4のものは約4分後にポリエチレン容器はしぼみ始めた。

【0024】実施例4と5の結果の比較により、石炭灰とセメントの混合比が8:2の吸着体の炭酸ガス吸着性能が優れていることがわかる。

(実施例6)混合比8:2の石炭灰とセメントの混合物に水を加えて混合し、ペレタイザーにより造粒し、24時間放置することにより、粒径を変えた4種の吸着体を得た。この吸着体を容量500ccのポリエチレン容器に収容し、その中に炭酸ガスを満たして蓋を閉めた。

【0025】ポリエチレン容器がしぼみ始めたてから2時間以上経過した時点で再度炭酸ガスを満たして蓋を閉め、同様の手順を10回繰り返し、そのつどポリエチレン容器がしぼみ始める時間を測定した。また、10回目の吸着体を蒸留水中に浸漬し、pHを測定した。それらの結果を下記表1に示す。

[0026]

40 【表1】

殺 l

粒 径	0.3~0.6cm	0.6~1.2 mm	1. 2~2. 5 m	0.3~2.5 mm
108	l. 4 <del>5}</del>	2.4 分	3. 0 <del>/)</del>	23分
2	L 2	L 6	4. 6	L. 7
3	1. 7	2. 2	7. 2	6. 5
4	1. 9	2.8	6. 1	3. 8
5	4. 6	8.9	2 9. 6	2 1. 1
6	1 1. 2	1 5. 5	2 7. 6	3 2. 2
7	1 0. 5	13.3	2 4. 0	2 0. 0
8	1 2 2 6	3 4. 0	6 7. 7	8 3. 0
9	1400	3 3. 5	2 3. 0	3 8. 8
10	1300	73.7	6 0. 4	6 5. 4
PH	6. 9 6. 9 7		7. 2	7. 4

【0027】上記表1から、粒径が小さい吸着体のほうか吸着スピードが速いことがわかる。特に、粒径が0.3~0.6mmのものは、9回目以降、吸着スピードが極端に低下し、8回目までで吸着量が飽和していること 20がわかる。また、pHは中性となっている。

(実施例7) 実施例6と同様の手順により、原料を種々\*

\*変えて7種の吸着体を製造し、実施例6と同様にしてポリエチレン容器がしぼみ始める時間を測定した。その結果を下記表2に示す。

[0028]

【表2】

麦 2

<u> </u>						
		1回目	2回目	10回目(5000cc) 終了時PH		
1	細粉:セメント=6:4	3.9分	6.1分	9. 6		
2	<b>~ 7:3</b>	2.6	3. 7	9. 0		
3	<b>"</b> 8:2	1. 0	2.0	<b>7.</b> 1		
4	畑枌:石膏:セメント=7:1:2	1. 5	2.3	7. 0		
5	細粉:スラグ:セメント=6:2:2	3.7	20	7. 2		
6	流動床灰(黒):セメント=8:2	1.0	1. 6	7. 3		
7	流動床灰(広畑):セメント=8:2	1. 7	20	7. 6		
L						

【0029】上記表2から、セメント量の多い吸着体の方がCaOの含有量が多いにもかかわらず、炭酸ガスの吸着スピードが遅いことがわかる。これは、セメントの量が多いことにより、造粒砂の組織が緻密となったため 40と考えられる。即ち、吸着スピードを速くするためには、吸着体粒子がポーラスである方がよい。なおセメント量が20%のものについては、他の原料が変わっても

吸着スピードはそれほど変わらないことがわかる。 【0030】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によると、その処理が困難であった産業廃棄物を原料として用いることにより、炭酸ガス吸着体を極めて簡単な方法でかつ低コストで得ることが可能である。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 广内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C 0 4 B 18/10

8/10 ZAB A

18/14

ZAB A

(5) 特開平07-088362

28/02 Z A B